

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 06 JUN 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 5月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-135660

[ST.10/C]:

[JP2002-135660]

出 願 人

Applicant(s):

スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

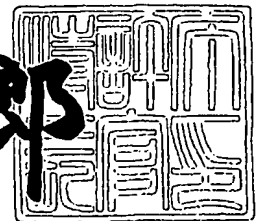
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3027067

【書類名】 特許願

【整理番号】 1023345

【提出日】 平成14年 5月10日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08F220/10

【発明の名称】 アクリル系剥離剤前駆体、剥離剤物品及び剥離剤物品の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリーエム株式会社内

【氏名】 諏訪 敏宏

【特許出願人】

【識別番号】 599056437

【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087871

【弁理士】

【氏名又は名称】 福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906846

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル系剥離剤前駆体、剥離剤物品及び剥離剤物品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線活性基をもったポリ（メタ）アクリル酸エステルを含み、且つ、 20°C 及び1 Hzの周波数で $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6$ Paの貯蔵弾性率を有するアクリル系剥離剤前駆体であって、

紫外線の照射により、 25.4 mN/m のぬれ張力をもったメタノールと水の混合溶液（体積比90/10）に対して接触角が 15° 以上となる、アクリル系剥離剤前駆体。

【請求項2】 前記ポリ（メタ）アクリル酸エステルがベンゾフェノンによって誘導された前記紫外線活性基を有する、請求項1に記載のアクリル系剥離剤前駆体。

【請求項3】 前記ポリ（メタ）アクリル酸エステルが、
12～30個の炭素をもったアルキル基を有する第1アルキル（メタ）アクリレートと1～12個の炭素をもったアルキル基を有する第2アルキル（メタ）アクリレートと、

紫外線活性基をもった（メタ）アクリル酸エステルとを含むモノマー成分から誘導される、
請求項1に記載のアクリル系剥離剤前駆体。

【請求項4】 前記ポリ（メタ）アクリル酸エステルが、
8～30個の炭素をもった枝分かれしたアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートと、

紫外線活性基をもった（メタ）アクリル酸エステルとを含むモノマー成分から誘導される、
請求項1に記載のアクリル系剥離剤前駆体。

【請求項5】 基材と、前記基材上に設けられた請求項1～4のいずれか1項に記載の剥離剤前駆体に紫外線を照射したものを含むことを特徴とする剥離剤物品。

【請求項6】 紫外線活性基をもったポリ（メタ）アクリル酸エステルを含み、且つ、20℃及び1Hzの周波数で $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6$ Paの貯蔵弾性率を有するアクリル系剥離剤前駆体を基材にコーティングする工程、及び、

前記アクリル系剥離剤前駆体に紫外線を照射して、25.4 mN/mのぬれ張力をもったメタノールと水の混合溶液（体積比90/10）によって15°以上の接触角を有するアクリル系剥離剤層を形成する工程、
を備えるアクリル系剥離剤物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ（メタ）アクリル酸エステルのような重合体を含む剥離剤前駆体とそれを用いた剥離剤物品及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

粘着テープや粘着シートは基材の表面に粘着剤を設けたものであって、通常はロール状に巻き取られて保管される。また、その際、この基材の背面には剥離剤が一般に塗工されている。粘着テープや粘着シートの粘着面を保護するためである。また、粘着テープや粘着シートの使用に際してそれらの容易な巻き出しも可能となる。あるいは、剥離剤が塗工された別の基材を粘着面に覆い、粘着面を保護している。

【0003】

剥離剤には種々のタイプが知られている。特に、長鎖アルキル基を含む剥離剤（長鎖アルキル基系剥離剤）は比較的安価であり、また、コンタミネーションの原因になり難いため、例えば電子産業においては有用である。

【0004】

長鎖アルキル基系剥離剤の一例は、国際公開第01/64805号パンフレット及び／又は特開2001-240775号公報に開示されている。これらの長鎖アルキル基系剥離剤は、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸エステルを含み、且つ、20℃及び1Hzの周波数で $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6$ Paの貯蔵弾性率を有

するアクリル系剥離剤前駆体の紫外線照射物を備えるアクリル系剥離剤で、 25.4 mN/m のぬれ張力をもったメタノールと水の混合溶液（体積比90/10）によって 15° 以上の接触角を有している。このアクリル系剥離剤は例えばポリエチレンテレフタレートからなる基材上に塗工されて、その基材との間に比較的高い密着性を有している。また、高温にさらされた後でも、このアクリル系剥離剤は、アクリル系粘着剤等の粘着剤に対する剥離力を比較的低く維持できるようになっている。さらに、かかる粘着剤の残留接着力に対してもこのアクリル系剥離剤は実質的に影響を与えない。

【0005】

上記のアクリル系剥離剤は、上述から明らかなように、アクリル系剥離剤前駆体に紫外線を照射する工程を経て製造される。しかし、この工程で必要とされる紫外線照射量は、アクリル系剥離剤前駆体の組成によって大きく変化している。そして、その照射量の違いは、少ない照射量で剥離剤となる組成と大量の照射量を必要とする組成とを比べると、3～5倍に及ぶ場合もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

アクリル系剥離剤を製造する上で、（1）剥離剤前駆体の組成によって必要な紫外線照射量が大きく変わらず、また、（2）紫外線照射量を少なくすることは生産性の向上の点で望ましい。そこで、本発明は、上述したような剥離性能を実質的に維持したまま、比較的少ない紫外線照射量で、アクリル系剥離剤をできるだけ効率的に生産できるアクリル系剥離剤前駆体を提供することを目的とする。

また、本発明は、そのようなアクリル系剥離剤前駆体を用いた剥離剤物品、及びその製造方法を提供することも目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の1態様によると、紫外線活性基をもったポリ（メタ）アクリル酸エステルを含み、且つ、 20°C 及び1 Hzの周波数で $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6 \text{ Pa}$ の貯蔵弾性率を有するアクリル系剥離剤前駆体であって、

紫外線の照射により、 25.4 mN/m のぬれ張力をもったメタノールと水の混合溶液（体積比90/10）に対して接触角が 15° 以上となる、アクリル系剥離剤前駆体が提供される。

このようなアクリル系剥離剤前駆体を基材上に設け、そして紫外線照射することにより、剥離剤物品が提供される。

上記のアクリル系剥離剤前駆体を用いると、効率的にアクリル系剥離剤を製造することが可能になる。

なお、ポリ（メタ）アクリル酸エステルと、紫外線活性基をもったラジカル発生剤との混合物を用いた場合には、アクリル系剥離剤を製造するために紫外線照射量を低減することはできず、したがって、本発明において用いる紫外線活性基をもったポリ（メタ）アクリル酸エステルは、ポリ（メタ）アクリル酸エステルと、紫外線活性基をもったラジカル発生剤との単なる混合物とは本質的に異なるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明を好ましい実施形態にしたがって説明する。本発明は具体的に記載される実施形態に限定されないことは当業者ならば容易に想到される。

なお、本明細書において、用語「接触角」とは、JIS K6768:1999に記載された、ぬれ張力 25.4 mN/m であるメタノールと水との混合溶液（体積比90/10）によって測定された接触角の値として定義される。また、この測定は、温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ の条件で行なわれる。

また、本明細書において、アクリル系剥離剤前駆体の貯蔵弾性率（ G' ）は、粘弾性装置（例えば、レオメトリックス社、ダイナミックアナライザー RDA II）を用い、 20°C 及び 1 Hz の周波数においてせん断モードで測定される値である。

【0009】

本発明のアクリル系剥離剤前駆体は、紫外線活性基をもったポリ（メタ）アクリル酸エステルのような重合体を含む高分子組成物である。

ポリ（メタ）アクリル酸エステルの一例は、12～30個の炭素をもったアルキル基を有する（メタ）アクリレート（以下、「第1アルキル（メタ）アクリレート」とも言う。）と、1～12個の炭素をもったアルキル基を有する（メタ）アクリレート（以下、「第2アルキル（メタ）アクリレート」とも言う。）、及び紫外線活性基をもった（メタ）アクリル酸エステルを含むアクリルモノマー成分から形成される共重合体である。

【0010】

この場合、第1アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基は、かかる共重合体において比較的長い側鎖を構成するようになっている。このような長いアルキル側鎖はアクリル系剥離剤の表面エネルギーを下げるのに有効である。ここで、この表面エネルギーは上述のように「接触角」によって見積もられる。

【0011】

好ましい長いアルキル側鎖は、カルボキシル基、ヒドロキシル基、窒素又はリン含有基等の極性官能基を含まない。長いアルキル側鎖は低温及び高温で比較的低い剥離力に通常は維持することができるけれども、上記極性官能基を含むと高温にさらされた剥離剤を比較的低い剥離力に維持することが困難だからである。上述した好ましい長いアルキル側鎖を含む第1アルキル（メタ）アクリレートの一例は、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート又はベヘニル（メタ）アクリレートを含む。

【0012】

また、第2アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基は、上記共重合体において比較的短い側鎖を構成するようになっている。このような短いアルキル側鎖は剥離剤前駆体のガラス転移温度を30℃以下に下げることができるようになる。これに伴い、貯蔵弾性率も $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6$ Paに低下させて、そのアクリル系剥離剤に対して粘着剤と滑らかな剥離を提供することができるようになる。好ましい短いアルキル側鎖は、第1のアルキル（メタ）アクリレートのアルキル側鎖と同様に、上記の極性官能基を含まない。

【0013】

上記共重合体は、通常、前述した2種のアクリルモノマー成分の割合を限定し

ないけれども、好適には、第1アルキル（メタ）アクリレート及び第2アルキル（メタ）アクリレートの合計重量に対して、第1アルキル（メタ）アクリレート又は第2アルキル（メタ）アクリレートは10～90重量%含まれている。第1アルキル（メタ）アクリレートが約90重量%を超えて含まれていると、アクリル系剥離剤が第1アルキル（メタ）アクリレートの影響を強く受けて、比較的高い結晶性を有し、ジャーキーな剥離を提供する傾向がある。他方、第2アルキル（メタ）アクリレートが約90重量%を超えて含まれていると、アクリル系剥離剤が第2アルキル（メタ）アクリレートの影響を強く受けて、比較的高い剥離力を備える傾向がある。

【0014】

また、本発明によれば、上記の第1アルキル（メタ）アクリレートと第2アルキル（メタ）アクリレートが共に12個の炭素数をもったアルキル基を有していてもよい。

【0015】

別の態様において、ポリ（メタ）アクリル酸エステルは、8～30個の炭素をもった枝分かれしたアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートと、紫外線活性基をもった（メタ）アクリル酸エステルとを含むモノマー成分から誘導されたものであることができる。8～30個の炭素をもった枝分かれしたアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートは、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヘキシルドデシルアクリレート、2-ヘプチルウンデシルアクリレート、2-オクチルデシルアクリレート、イソノニル（メタ）アクリレートを挙げることができる。このような、枝別れした側鎖をもった（メタ）アクリレートは、それ自体の結晶性の低下により、貯蔵弾性率及び表面エネルギーを低下させることができるからである。かくして、アクリル系剥離剤前駆体は、8～30個の炭素原子を有する枝別れしたアルキル側鎖を有する限り、上記のような第1アルキル（メタ）アクリレートと第2アルキル（メタ）アクリレートの二成分を含む必要が無い。特に、2-ヘキシルドデシルアクリレートや2-オクチルデシルアクリレートの重合体は、剥離剤の表面エネルギーを簡便に下げることができる点で好ましいアクリル系剥離剤前駆体を構成する。

【0016】

また、本発明によれば、ポリ（メタ）アクリル酸エステルは上述のとおり、紫外線活性基を有している。この紫外線活性基は、紫外線照射により剥離剤前駆中にラジカルを発生させることができる。発生したラジカルは、剥離剤前駆体の架橋、及び基材との結合を促進し、結果として基材と剥離剤との密着性が向上する。本発明の目的と効果を達成することができる限り、紫外線活性基は特に限定されないけれど、好適には、ベンゾフェノンやアセトフェノンから誘導されたものである。紫外線活性基のポリ（メタ）アクリル酸エステル中への導入は、紫外線活性基をもった（メタ）アクリル酸エステルをモノマー成分として含ませ、これを含むモノマー成分を重合することにより行なうことができる。紫外線活性基をもった（メタ）アクリル酸エステルの好ましい量は、単位ポリ（メタ）アクリル酸エステル当たり0.01～1.0重量％である。紫外線活性基をもった（メタ）アクリル酸エステルが0.01重量％を下回って含まれていると、剥離剤の形成に必要な紫外線照射量を減少させる実質的な効果が得られない傾向がある。また、紫外線活性基をもった（メタ）アクリル酸エステルが1.0重量％を上回って含まれていても、通常の紫外線照射条件下では効果は既に充分であり、寧ろ新たな成分を加えたことにより剥離力に影響が出る恐れがある。

【0017】

アクリル系剥離剤前駆体の上記重合体は、10万～200万の重量平均分子量を有していることが望ましい。重合体が約10万を下回る重量平均分子量を有していると、望ましくない高い剥離力を有する傾向がある。また、重合体が約200万を上回る重量平均分子量を有していると、剥離性能としての問題はないが、高い粘度を有し、特に後述する重合反応の際に取り扱い難くなる傾向がある。

【0018】

上記モノマー成分は、所定量の重合開始剤の存在下で通常重合されてアクリル系剥離剤前駆体を構成することができる。好ましい重合は溶液重合である。ここでは、この溶液重合を、窒素等の不活性ガス雰囲気及び50～100℃の下で、モノマー成分を重合開始剤と共に溶媒に溶かしたまま通常行うことができる。その結果、重合終了後には反応生成物たる重合体の溶液をそのまま直接使用するこ

とができる。ここで、溶媒には、例えば、酢酸エチル、メチルエチルケトン又はヘプタンを使用することができる。また、必要に応じて、連鎖移動剤を溶媒に添加し、重合体の分子量を上述したように制御してもよい。

【0019】

また、上記の重合開始剤は特に限定されるものではない。例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)又は2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾビス系化合物、過酸化ベンゾイル又は過酸化ラウロイル等の過酸化物を重合開始剤に使用してもよい。特に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)は、和光純薬工業(株)からV-60及びV-59という商品名で市販されている。好適には、重合開始剤はモノマー成分の全重量に対して、0.005~0.5重量%使用する。約0.005重量%を下回って重合開始剤を使用すると、重合反応が比較的遅く進む傾向がある。また、約0.5重量%を上回って重合開始剤を使用すると、アクリル系剥離剤前駆体が比較的低い分子量を有する傾向がある。

【0020】

以上のアクリル系剥離剤前駆体は基材に塗布した後に紫外線を照射されてアクリル系剥離剤になる。このアクリル系剥離剤は、25.4 mN/mのぬれ張力をもったメタノールと水の混合溶液(体積比90/10)に対して15°以上の接触角を備える。かかる接触角は、粘着剤がアクリル系剥離剤の表面にぬれ広がるのを効果的に抑え、また、粘着剤との親和力を下げる傾向にあるため有利となる。

【0021】

また、このアクリル系剥離剤は、アクリル系粘着剤などの粘着剤に対して0.05~3 N/25 mmの比較的低い、一定の剥離力を提供することができる。このような剥離力は、粘着テープや粘着シートからの剥離シートの剥離を容易にするために有利である。好ましくは、アクリル系剥離剤は、後述の実施例におけるアクリル系粘着剤のような一般的なアクリル系粘着剤に対して、実施例において記載される方法で測定して、0.2 N/25 mm未満の剥離力を有する。

【 0 0 2 2 】

図 1 には、本発明の剥離剤物品としての剥離シート（又は剥離テープ）の 1 態様の断面図が示されている。この剥離シート（1）は、基材（2）と、基材（2）の上に設けられたアクリル系剥離剤（3）から構成されている。このアクリル系剥離剤（3）は本発明のアクリル系剥離剤前駆体に紫外線照射することにより得られたものである。通常、このアクリル系剥離剤は基材上に $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さで設けられる。上記のアクリル系剥離剤はアクリル系剥離剤前駆体を塗布した後に紫外線照射することにより得られる。国際公開第 0 1 / 6 4 8 0 5 号パンフレット及び／又は特開 2 0 0 1 - 2 4 0 7 7 5 号公報に開示されているように、かかる紫外線の照射により、アクリル系剥離剤が、極性官能基を有していないに関わらず、基材と密着するようになるからである。基材にはポリエステル、ポリオレフィンのようなプラスチック（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート又はポリブチレンテレフタレート）のフィルム又は紙等を使用することができる。また、基材の好ましい厚さは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 2 3 】

通常、アクリル系剥離剤前駆体は上記のように溶液重合により生成されて高分子溶液の状態で存在する。したがって、その高分子溶液を、例えば、上記基材上にバーコータ等のコーティング手段により、通常は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、また好適には $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚さをもって塗工する。かかる厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 未満だと均一になり難く、また、アクリル系剥離剤の剥離力を高くする傾向にある。また、厚さが約 $1 \mu\text{m}$ を超えてもアクリル系剥離剤の剥離力にほとんど影響を与えない。必要に応じて、高分子溶液は、希釈剤により所定の粘度まで薄めた後に塗工してもよい。この希釈剤には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン及び／又は塩化メチレン等を使用することができる。

【 0 0 2 4 】

上記のとおり塗工されたアクリル系剥離剤前駆体は紫外線の照射によりアクリル系剥離剤に転化される。紫外線の照射は電子線のそれと異なり、減圧下又は

窒素等の不活性ガス雰囲気下でする必要がない。よって、紫外線の照射は電子線のそれに比べて容易となる。また、このようなアクリル系剥離剤は、上述したように、基材に密着することができるようになる。さらに、本発明によれば、かかる紫外線の照射は、ポリ（メタ）アクリル酸エステルの種類・構造にも依るが、 $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ の一定の低い水準で足りる。上述のように、このアクリル系剥離剤前駆体のポリ（メタ）アクリル酸エステルが紫外線活性基を有しているためである。したがって、剥離剤物品は比較的短時間で効率的に製造することができる。

【0025】

以上、本発明を好適な実施形態にしたがって説明したが、本発明はこれに限定されない。

アクリル系剥離剤前駆体を構成するポリ（メタ）アクリル酸エステルは、複数種のモノマー成分から誘導されてもよい。例えば、第1アルキル（メタ）アクリレートと第2アルキル（メタ）アクリレートは、それぞれ、複数種のモノマーから誘導されてもよい。

また、モノマー成分は、通常、極性官能基を側鎖に有しない。しかしながら、アクリル系剥離剤前駆体及びアクリル系剥離剤が、上記の貯蔵弾性率及び接触角を有する限りにおいては、モノマー成分は極性官能基を側鎖に有してもよい。

【0026】

【実施例】

つぎに、本発明を実施例にしたがって具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されないことは当業者ならば容易に想到される。また、後述する「部」は特段の断りのない限り全て「重量部」とする。

【0027】

1. 剥離剤物品の作製

実施例 1

まず、酢酸エチルとn-ヘプタンを50：50の重量比で含む混合溶媒に、モノマー成分として、大阪有機化学工業（株）のNKエステル ISA100部とダイセル・ユーシービー（株）のエベクリル P36を0.03部加えて、50重

量%の固形分を含む反応溶液を調製した。ここで、NKエステル ISAは、重量比が1:1である、2-オクチルデシルアクリレートと2-ヘキシルドデシルアクリレートの混合物であり、2-ヘプチルウンデシルアクリレートとも呼ばれている（国際公開第01/64085号パンフレット参照）。また、エベクリル P36は、ベンゾフェノンから誘導された紫外線活性基を有するアクリル酸エステルである。その後、反応容器には、さらに、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）からなる開始剤を0.004部加えた。この開始剤は和光純薬工業(株)からV-65という商品名で市販されている。

【0028】

つぎに、この反応容器に窒素ガスを10分間流してパージを行った。それから、この反応容器を50℃の回転式恒温槽に移して20時間そこに放置した。このとき、容器内のモノマー成分が反応して、アクリル系共重合体からなる剥離剤前駆体が生成した。このように得られた剥離剤前駆体の貯蔵弾性率を後述のとおりに測定した。

【0029】

つぎに、アクリル系剥離剤前駆体はかかる溶液から取り出すことなく、酢酸エチルで希釈して、1重量%の固形分をもった希釈溶液を調製した。それから、希釈溶液は、50 μ mの厚みをもったポリエチレンテレフタレート（PET）の基材に、パーコータでコーティングした後、乾燥して酢酸エチルとn-ヘプタンを除去し、乾燥後アクリル系剥離剤前駆体を約0.1 μ mの厚さを有するようにした。

【0030】

つぎに、Fusion System Corporation製の高圧水銀ランプ（H型ーバルブ）を用い、アクリル系剥離剤前駆体に対し、表1に示すエネルギー密度で紫外線を照射し、シート状の剥離剤物品（以下「剥離シート」と言う。）を得た。このようにして得られた剥離シートの剥離力及び接触角を後述のとおりに測定した。

【0031】

実施例 2

本例では、NKエステル ISA100部とダイセル・ユーシービー（株）の

エベクリル P36 を 0.1 部加えた以外は、実施例 1 と同様に剥離シートを作製し、評価した。

【0032】

実施例 3

本例では、NKエステル ISA100 部とダイセル・ユーシービー（株）のエベクリル P36 を 0.4 部加えた以外は、実施例 1 と同様に剥離シートを作製し、評価した。

【0033】

実施例 4

本例では、NKエステル ISA100 部とダイセル・ユーシービー（株）のエベクリル P36 を 0.8 部加えた以外は、実施例 1 と同様に剥離シートを作製し、評価した。

【0034】

比較例 1

本例では、エベクリル P36 を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様に剥離シートを作製し、評価した。

【0035】

2. 剥離剤前駆体の貯蔵弾性率

上述した各剥離剤前駆体の貯蔵弾性率は、粘弾性装置（例えば、レオメトリックス社、ダイナミックアナライザー RDAII）を用い、20℃及び1Hzの周波数においてせん断モードで測定した。表1には、これらアクリル系剥離剤前駆体の貯蔵弾性率を示す。

【0036】

3. 剥離剤物品の剥離力

上述した各剥離シートの剥離力は、ブチルアクリレート、アクリル酸及び酢酸ビニルを100:8:1.5の重量比で含むモノマー成分から誘導された高分子を、質量比で1%のイソホロンジイソシアネートにより架橋したアクリル系粘着シートを用い、つぎのように求めた。

剥離シートにアクリル系粘着シートを貼り付け、110℃のオープン中に6時

間放置した。その後、剥離シートをアクリル系粘着シートと共にオープンから取り出した後、室温（25℃）で一晩放置した。それから、島津製作所（株）社製Autograph（AGS-100B）を用いて、180°の剥離角及び300mm/minの剥離速度をもって、アクリル系粘着シートから剥離シートを連続して幅25mmで引き剥がしたとき、剥離シートに加わった荷重を測定し剥離力とした。表1には、これらアクリル系剥離剤前駆体及び紫外線エネルギー密度毎の剥離シートの剥離力を示す。

【0037】

4. 剥離剤の接触角

剥離シートの接触角を協和科学（株）製接触角計CA-Aで測定した。測定には、JIS K6768:1999に記載された、ぬれ張力25.4mN/mであるメタノールと水との混合溶液（体積比90/10）を用いた。このとき、測定は滴下後、5秒以内に行なった。表1には、アクリル系剥離剤前駆体及び紫外線エネルギー密度毎の剥離シートの接触角を示す。

【0038】

【表 1】

例 番 号		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
組 成		ISA/P36 (wt%／wt%)				
		100/0.03	100/0.1	100/0.4	100/0.8	100/0
剥離剤前駆体の貯蔵 弾性率 (Pa)		1.7×10^3	1.4×10^3	2.2×10^3	1.5×10^3	1.2×10^3
UV照射量 (mJ/cm ²)						
剥 離 力 (N/25mm)	10	—	—	16.7	7.9	—
	20	—	—	8.1	0.17	—
	30	—	—	0.16	0.16	—
	40	6.6	3.1	0.16	0.16	7.9
	60	0.97	0.16	0.16	0.16	3.6
	80	0.16	0.15	0.15	0.16	1.9
	100	0.16	0.15	—	—	0.16
	120	0.15	0.16	—	—	0.17
	200	0.15	0.16	—	—	0.16
	300	—	—	—	—	0.17
接 触 角 (度)	10	42.0	41.1	40.7	41.4	39.9
	20	41.3	41.3	40.5	41.0	39.7
	30	41.5	41.4	40.1	41.1	39.9
	40	41.3	41.1	39.7	41.1	39.8
	60	41.1	40.5	39.5	40.6	39.1
	80	40.4	40.2	38.8	40.3	38.7
	100	39.2	39.7	38.9	38.7	38.2
	120	39.4	38.2	38.3	38.8	38.5
	200	38.2	37.5	37.6	38.6	38.0
	300	37.3	37.9	37.7	38.1	37.5

【0039】

表1によれば、実施例1～4のアクリル系剥離剤前駆体の貯蔵弾性率及びアクリル系剥離剤の接触角は、 $1.4 \times 10^3 \sim 2.2 \times 10^3$ Pa及び37.3～42.0°であり、先の国際公開第01/64805号パンフレット及び／又は特開2001-240775号公報に開示した $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6$ Pa及び15°以上という条件を満たしている。

さらに表1によれば、下線部を付した範囲の剥離力は安定した一定の値を有し

て望ましいものとなっている。ここで、比較例 1 のアクリル系剥離剤前駆体は 100 mJ/cm^2 以上の紫外線を照射されないと、所望の剥離力をもった剥離シートを提供できないことが分かる。他方、実施例 1～実施例 4 のアクリル系剥離剤前駆体は、エベクリル P 36 の使用量に応じ減少した紫外線照射量で所望の剥離力をもった剥離シートを提供できることが分かる。

また、実施例 1～実施例 4 の剥離シートはいずれも、比較例 1 のそれと比較して同等レベルの剥離力を有して、上述のエベクリル P 36 すなわち紫外線活性基により剥離力を損なうことは見出されない。したがって、例えば、エベクリル P 36 を実施例 4 のように 0.8 重量% 使用したアクリル系剥離剤前駆体は、エベクリル P 36 を使用しない比較例 1 のそれに比べ、剥離力を維持したまま 5 倍以上の生産性をもって剥離シートを提供できることとなる。

さらにこれは、剥離剤前駆体の組成によって必要な紫外線照射量が異なる場合でも、紫外線活性基を有するアクリル酸エステルの添加量を調整することにより、同程度の紫外線照射量で剥離シートを作製可能であることを示唆している。

【0040】

実施例 5～実施例 8

本例では、エベクリル P 36 の代わりに、4-アクリロイルオキシベンゾフェノン (ABP) を、ベンゾフェノン を有するアクリル酸エステルとして使用する以外は、実施例 1～実施例 4 と同様にアクリル系剥離剤前駆体を準備し、剥離シートの作製及び評価を行った。表 2 には、これらアクリル系剥離剤前駆体及び紫外線エネルギー密度毎の剥離シートの剥離力を示す。

【0041】

【表 2】

例 番 号		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1
組 成		ISA/ABP (wt%/wt%)				
		100/0.03	100/0.1	100/0.4	100/0.8	100/0
剥離剤前駆体の貯蔵 弾性率 (Pa)		1.2×10^3	2.2×10^3	1.1×10^3	1.6×10^3	1.2×10^3
	UV照射量 (mJ/cm ²)					
剥 離 力 (N/25mm)	10	—	13.2	<u>0.15</u>	<u>0.15</u>	—
	20	—	1.1	<u>0.15</u>	<u>0.17</u>	—
	30	8.7	0.67	<u>0.15</u>	<u>0.18</u>	—
	40	1.6	<u>0.17</u>	<u>0.15</u>	<u>0.18</u>	7.9
	60	<u>0.19</u>	<u>0.16</u>	<u>0.16</u>	<u>0.19</u>	3.6
	80	<u>0.19</u>	<u>0.16</u>	<u>0.17</u>	<u>0.20</u>	1.9
	100	<u>0.19</u>	<u>0.16</u>	—	—	<u>0.16</u>
	120	<u>0.17</u>	<u>0.16</u>	—	—	<u>0.17</u>
	200	<u>0.16</u>	<u>0.14</u>	—	—	<u>0.16</u>
	300	—	—	—	—	<u>0.17</u>
接 触 角 (度)	10	40.7	41.4	41.2	41.6	39.9
	20	40.7	40.8	41.5	41.3	39.7
	30	39.8	40.5	41.3	40.7	39.9
	40	40.2	41.1	40.8	37.9	39.8
	60	39.7	40.6	40.2	38.4	39.1
	80	39.6	39.7	40.4	38.3	38.7
	100	39.0	38.8	39.5	37.7	38.2
	120	38.5	38.4	39.1	37.1	38.5
	200	38.6	37.5	38.1	36.4	38.0
	300	36.8	36.4	37.7	36.7	37.5

【0042】

表2によれば、実施例5～8のアクリル系剥離剤前駆体の貯蔵弾性率及びアクリル系剥離剤の接触角は、 $1.1 \times 10^3 \sim 2.2 \times 10^3$ Pa及び36.4～41.6°であり、実施例1～4同様、先の国際公開第01/64805号パンフレット及び／又は特開2001-240775号公報に開示した $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6$ Pa及び15°以上という条件を満たしている。

さらに表2によれば、下線部を付した範囲の剥離力は安定した一定の値を有し

て望ましいものとなっている。この表 2 によれば、アクリル系剥離剤前駆体に A B P を使用すると、表 1 のエベクリル P 3 6 と同様、A B P の使用量に応じ減少した紫外線照射量で所望の剥離力を安定してもった剥離シートを提供できることが分かる。また、実施例 5 ～実施例 8 の剥離シートはいずれも、比較例 1 のそれと比較して同等レベルの剥離力を有して、上述の A B P すなわち紫外線活性基により剥離力を損なうことは見出されない。

【0 0 4 3】

比較例 2

本例では、NKエステル I S A 1 0 0 部のアクリル系剥離剤前駆体を含む希釈溶液に、0.1 重量%のベンゾフェノン (B P) をさらに添加した以外は、比較例 1 と同様に剥離シートの作製及び評価をした。

【0 0 4 4】

比較例 3

本例では、NKエステル I S A 1 0 0 部の重合体を含む希釈溶液に、0.5 重量%のベンゾフェノン (B P) をさらに添加してアクリル系剥離剤前駆体とした以外は、比較例 1 と同様に剥離シートの作製及び評価をした。

【0 0 4 5】

表 3 には、これらアクリル系剥離剤前駆体及び紫外線エネルギー密度毎の剥離シートの剥離力を示す。

【0 0 4 6】

【表 3】

例 番 号		比較例 2	比較例 3	比較例 1
組 成		ISA/BP (混合物) (wt%/wt%)		
		100/0.1	100/0.5	100/0
剥 離 力 N/25mm	UV照射量 (mJ/cm ²)			
	40	10.1	9.6	7.9
	60	7.3	6.1	3.6
	80	2.6	2.8	1.9
	100	<u>0.17</u>	<u>0.18</u>	<u>0.16</u>
	120	<u>0.19</u>	<u>0.18</u>	<u>0.17</u>
	200	<u>0.16</u>	<u>0.17</u>	<u>0.16</u>

【0047】

表3によれば、比較例2及び比較例3のアクリル系剥離剤前駆体は、比較例1のそれと同等の紫外線を照射されて、それと同等の剥離力をもった剥離シートしか提供できない。それに対して、実施例1のアクリル系剥離剤前駆体は、わずか0.03重量%のエベクリル P36を使用して紫外線活性基を分子内に導入するだけで、紫外線照射量を減らして剥離シートを提供することができる。したがって、ベンゾフェノンの単なる添加では、紫外線照射量の減少は見出されず、生産性の向上は期待できないことが分かった。すなわち、本発明のアクリル系剥離剤前駆体に含まれる、紫外線活性基を有するポリ（メタ）アクリル酸エステルは、ポリ（メタ）アクリル酸エステルと、紫外線活性基をもったラジカル発生剤との単なる混合物とは本質的に異なり、本発明のアクリル系剥離剤前駆体は剥離剤の生産性を向上しうるものであることが判る。

【0048】

【発明の効果】

本発明のアクリル系剥離剤前駆体は、成分によらずに比較的少ない紫外線照射量で、アクリル系剥離剤を効率的に生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の剥離シートもしくは剥離テープの 1 態様の断面図を示す。

【符号の説明】

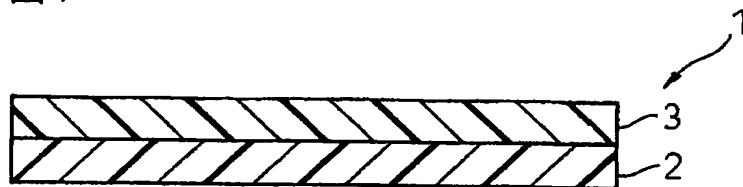
- 1 …剥離シート
- 2 …基材
- 3 …アクリル系剥離剤

【書類名】

図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成分によらず比較的少ない紫外線照射量で、アクリル系剥離剤をできるだけ効率的に生産できるアクリル系剥離剤前駆体を提供する。

【解決手段】 紫外線活性基をもったポリ（メタ）アクリル酸エステルを含み、且つ、20℃及び1Hzの周波数で $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6$ Paの貯蔵弾性率を有するアクリル系剥離剤前駆体であって、

紫外線の照射により、25.4 mN/mのぬれ張力をもったメタノールと水の混合溶液（体積比90/10）に対して接触角が15°以上となる、アクリル系剥離剤前駆体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-135660
受付番号	50200673039
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 5月13日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	599056437
【住所又は居所】	アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター
【氏名又は名称】	スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100077517
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】	100092624
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】	100087871
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】	100082898
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】	100081330
--------	-----------

次頁有

認定・付加情報（続き）

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 樋口 外治

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [599056437]

1. 変更年月日 1999年 4月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント
ポール, スリーエム センター

氏 名 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー